

DIPF 1997-214064

Page 3

Main IPC: H01M-008/06

Week: 200043

Abstract: US 5989739 A

The operating method has the anode and cathode spaces of the fuel cell (1) respectively supplied with a gas which is rich in hydrogen and with a gas which contains oxygen, with fuel and water supplied to the reaction space of a reformer (2), for generation of the hydrogen rich gas via endothermic steam reformation. In one operating mode, the heat energy for the steam reformation is obtained by oxidation of the fuel cell gases in the combustion space (10) of the reformer and in a second operating mode, additional fuel and oxygen is supplied to the reformer reaction space. The switching between these operating modes is effected in dependence on the temp. in the reformer, the loading characteristic and/or the hydrogen content of the gas from the anode space.

ADVANTAGE - Efficient steam reformation under wide range of operating conditions.

Title Terms: FUEL; CELL; SYSTEM; OPERATE; METHOD; REQUIRE; ADD; FUEL; OXYGEN; SELECT; FEED; REACT; SPACE; REFORM; ENDOTHERMIC; STEAM; REFORM; DEPEND; OPERATE; CONDITION

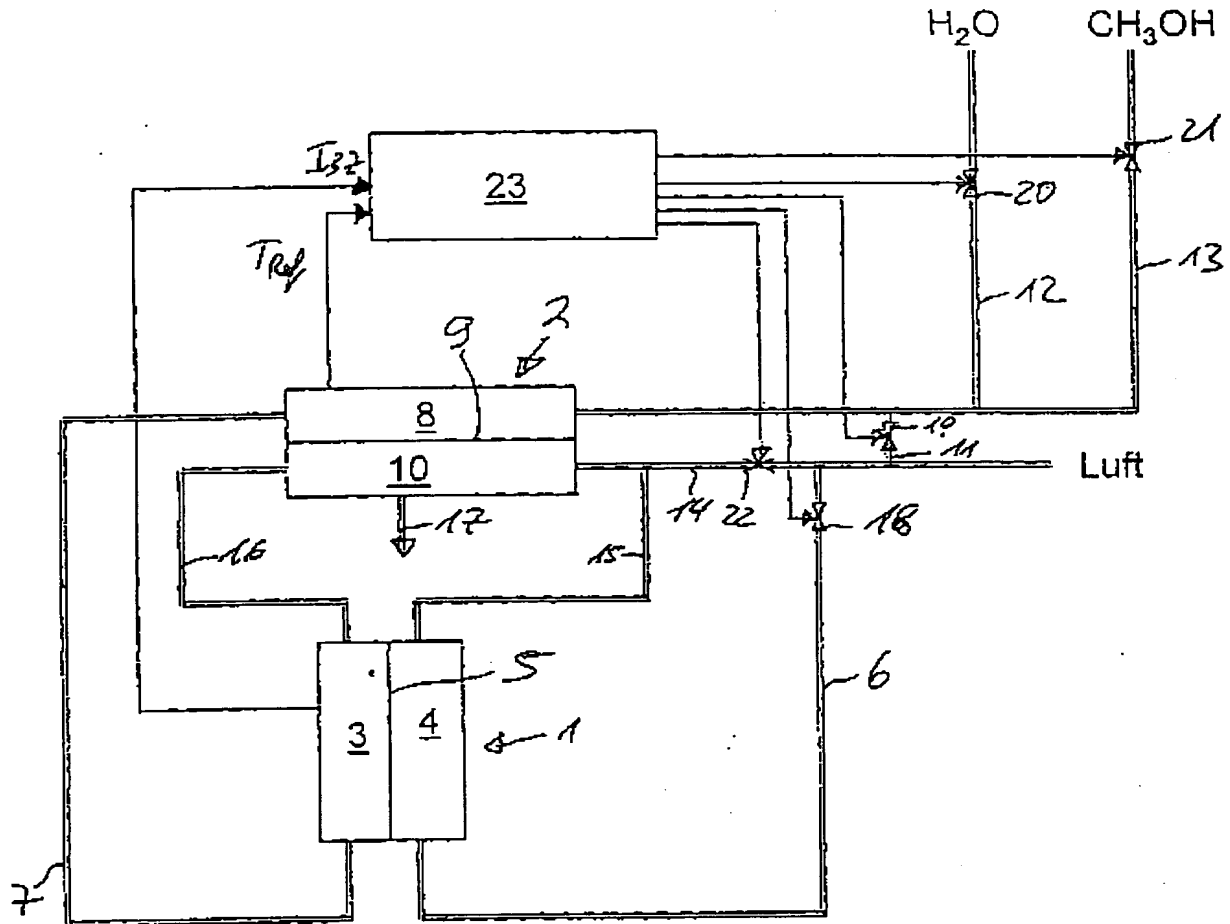
Derwent Accession Number: 1997-214064

Related Accession Number:

Derwent Class: X16

IPC (main): H01M-008/04; H01M-008/06

Copr. © West 2004 No Claim to Orig. U.S. Govt. Works



END OF DOCUMENT



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 196 05 404 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 M 8/04  
H 01 M 8/06

⑳ Aktenzeichen: 196 05 404.4-45  
㉔ Anmeldetag: 14. 2. 96  
㉓ Offenlegungstag: —  
㉕ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 4. 97

DE 196 05 404 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

㉚ Erfinder:

zur Megede, Detlef, Dr., 89347 Bubesheim, DE;  
Schüßler, Martin, Dipl.-Phys., 89077 Ulm, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 40 32 993 C1  
DE 40 32 652 A1  
US 49 04 548

⑤4 Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems, bestehend aus einer Brennstoffzelle, einem Reformer zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases und einem Brennraum, in dem die Brennstoffzellenabgase zur Erzeugung der im Reformer benötigten Wärmeenergie oxidiert werden. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, in solchen Betriebszuständen, in denen die vom Brennraum zum Reformer zugeführte Wärmeenergie nicht ausreicht, eine zusätzliche Kraftstoffmenge und Sauerstoff zum Reformer zuzuführen, so daß durch die Oxidation des Kraftstoffes direkt im Reformer zusätzliche Wärmeenergie bereitgestellt wird. Gleichzeitig entsteht bei der Oxidation des Kraftstoffes im Reformer Wasserdampf, der bei der Dampfreformierung verwendet werden kann. Dadurch reduziert sich die benötigte Wassermenge und der Gesamtwirkungsgrad des Systems wird verbessert. Vorzugsweise erfolgt die Einstellung der zusätzlichen Kraftstoffmenge und des zugeführten Sauerstoffs anhand der Reformertemperatur.

DE 196 05 404 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1

Aus der US 4,904,548 ist ein gattungsgemäßes Brennstoffzellensystem bekannt, bei dem in einem Reformers aus flüssigem Methanol und Wasser mit Hilfe der Dampfreformierung ein wasserstoffreiches Gas erzeugt und der Anode des Brennstoffzellensystems zugeführt wird. Die für die endotherme Dampfreformierung benötigte Wärmeenergie wird in einem Brennraum durch Oxidation des Anodenabgases und/oder von Kraftstoff erzeugt und auf den Reformers übertragen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems mit verbessertem Gesamtwirkungsgrad zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Oxidation des Kraftstoffes direkt im Reformers weist den Vorteil auf, daß der dabei entstehende Wasserdampf für die Dampfreformierung des Kraftstoffes eingesetzt werden kann. Dadurch reduziert sich die benötigte Wassermenge. Außerdem entfällt die Wärmeenergie, die ansonsten für die Verdampfung des Wassers notwendig wäre. Schließlich wird durch die Erzeugung der Wärmeenergie direkt im Reformers die Dynamik des Gaserzeugungssystems verbessert.

Durch die Steuerung oder Regelung der zusätzlich zugeführten Kraftstoffmenge und der Sauerstoffmenge anhand der Reformertemperatur kann der Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems weiter erhöht werden, da immer nur gerade soviel Kraftstoff oxidiert wird, wie für die Aufrechterhaltung der Dampfreformierung notwendig ist.

Bei einem Lastwechsel zu höheren Leistungen steigt der Bedarf der Brennstoffzelle an Wasserstoff sprunghaft an. Die Produktion des Wasserstoffs durch den Reformers hinkt diesem erhöhten Bedarf aufgrund der begrenzten Dynamik jedoch zeitlich hinterher. Daher verringert sich für diesen Zeitraum der Wasserstoffgehalt im Anodenabgas, was zu einer Reduktion der zur Verfügung stehenden Wärmeenergie führt. Aufgrund des erhöhten Wasserstoffbedarfs liegt jedoch gerade zu diesem Zeitpunkt ein erhöhter Wärmebedarf vor. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, wenn bei einem solchen Lastanstieg für eine vorgegebene Zeitdauer eine zusätzliche Kraftstoffmenge und Sauerstoff zum Reformers zugeführt wird, so daß die verringerte Wärmezufuhr durch den Brenner kompensiert wird.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung, die den prinzipiellen Aufbau eines Brennstoffzellensystems zeigt, näher beschrieben.

Das Brennstoffzellensystem besteht aus einer Brennstoffzelle 1 und einem Reformers 2. Die Brennstoffzelle 1 weist einen Anodenraum 3 und einen Kathodenraum 4 auf, die von einer protonenleitenden Membran 5 getrennt sind. Dem Kathodenraum 4 wird über eine Leitung 6 ein sauerstoffhaltiges Gas, beispielsweise Luft, zugeführt. Der Anodenraum 3 wird vom Reformers 2 über eine Leitung 7 mit einem wasserstoffhaltigen Gas versorgt.

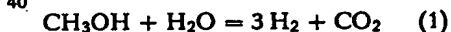
Die Brennstoffzelle 1 kann als Einzelzelle oder als sogenanntes Brennstoffzellenstack ausgebildet sein. In der Brennstoffzelle wird aus der in den Reaktionspartnern gebundenen chemischen Energie elektrische Ener-

gie freigesetzt. Hierzu wird der Wasserstoff an der Anode 3 oxidiert, der Sauerstoff an der Kathode 4 reduziert. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den Elektroden eine Spannung. Durch eine Parallelbeziehungsweise Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen können Spannungen und Stromstärken erreicht werden, die zum Antrieb eines Fahrzeugs ausreichen.

Der Reformers 2 besteht aus einem Reaktionsraum 8, der durch eine wärmeleitende Trennwand 9 von einem Brennraum 10 abgetrennt ist. Dem Reaktionsraum 8 kann über Leitungen 11–13 Sauerstoff, Wasser und Kraftstoff zugeführt werden. Gemäß Ausführungsbeispiel wird der Sauerstoff in Form von Luft und der Kraftstoff in Form von Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  zugeführt. Es kann jedoch auch reiner Sauerstoff beziehungsweise ein anderer geeigneter Kraftstoff verwendet werden. Die Medien Luft, Wasser und Kraftstoff werden dem Brennraum 10 bei Umgebungstemperatur zugeführt, so daß sich das Wasser und der Kraftstoff in flüssigem Zustand befinden. Eine vorherige Verdampfung des Wassers oder des Kraftstoffes erfolgt nicht.

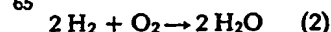
Der Brennraum 10 wird über Leitungen 14–16 mit Luft beziehungsweise mit den Brennstoffzellenabgasen aus dem Kathodenraum 4 beziehungsweise Anodenraum 3 gespeist. Das Kathodenabgas kann bei Bedarf auch in den Reaktionsraum 8 oder direkt ins Freie geleitet werden. Die Verbrennungsabgase werden über eine weitere Leitung 17 aus dem Brennraum 10 abgeführt. Zur Steuerung des Systems sind in den Leitungen 6, 11–14 Dosierventile 18–22 angeordnet, die durch ein Steuergerät 23 angesteuert werden. Als Eingangsgrößen werden dem Steuergerät 23 unter anderem der von der Brennstoffzelle 1 bereitgestellte Strom  $I_{BZ}$  und die Temperatur  $T_{Ref}$  des Reformers 2 zugeführt.

Im Reaktionsraum 8 des Reformers 2 wird aus dem Kraftstoff unter Zugabe von Wasser anhand der Dampfreformierung an einem geeigneten Katalysator ein wasserstoffreiches Gas erzeugt:



Die Menge an zugeführtem Kraftstoff und Wasser richtet sich nach der Wasserstoffmenge, die in der Brennstoffzelle 1 verbraucht wird. Da der Wasserstoffverbrauch proportional zum erzeugten Strom  $I_{BZ}$  in der Brennstoffzelle ist, können im Steuergerät 3 anhand des Brennstoffzellenstroms  $I_{BZ}$  die Bedarfsmengen an Kraftstoff und Wasser ermittelt und über die Dosierventile 21, 20 entsprechend eingestellt werden. Gleichzeitig wird im Steuergerät 23 auch die im Kathodenraum 4 benötigte Luftmenge ermittelt und über das Dosierventil 18 eingestellt. Hierbei ist zu beachten, daß Brennstoffzellen üblicherweise mit einem Überschuß der Reaktionspartner betrieben werden. Der Wasserstoff wird beispielsweise mit 120–150% der eigentlichen Umsatzmenge in den Anodenraum 3 zugeführt. Daher ist auch im Anodenabgas noch ein großer Wasserstoffanteil enthalten. Das Kathodenabgas enthält den überschüssigen Sauerstoff, sowie das bei der Brennstoffzellenreaktion erzeugte Wasser.

Das Anodenabgas wird über die Leitung 16 zum Brennraum 10 des Reformers 2 geführt, wo es unter Abgabe von Wärmeenergie reagiert:



Die Wärmeenergie wird über die wärmeleitende Trenn-

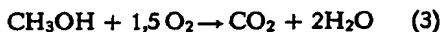
wand 9 in den Reaktionsraum 8 eingeleitet, um dort den Wärmebedarf aufgrund der endothermen Dampfreformierung zu decken. Neben dieser direkten Einleitung der Wärmeenergie vom Brennraum 10 in den Reaktionsraum 8 ist es auch möglich, ein Wärmeträgermedium zwischenzuschalten.

In einem ersten Betriebszustand  $Z_1$ , in dem die aus der Verbrennung der Brennstoffzellenabgase erzeugte Wärmeenergie zur Aufrechterhaltung der Dampfreformierung im Reaktionsraum 8 des Reformers 2 ausreicht, wird die Zufuhr von Luft zum Reaktionsraum 8 durch schließen des Dosierventils 11 unterbunden und die Bedarfsmengen an Kraftstoff und Wasser werden ausschließlich auf der Basis des momentanen Brennstoffzellenstromes  $I_{Bz}$  ermittelt.

Die Zufuhr von zusätzlicher Luft zum Brennraum 10 ist über das Dosierventil 22 jederzeit möglich. Dieser Betriebszustand  $Z_1$ , das heißt bei gegebenem Wasserstoffüberschuß, weist den besten Gesamtwirkungsgrad des beschriebenen Brennstoffzellensystems auf, da kein zusätzlicher Kraftstoff zur Wärmeerzeugung benötigt wird.

In der Praxis ist die zusätzliche Verbrennung von Kraftstoff jedoch oft erforderlich, wenn die aus dem Brennraum 10 in den Reaktionsraum 8 eingetragene Wärmeenergie für die Aufrechterhaltung der endothermen Dampfreformierung nicht ausreicht. Dies kann unter anderem der Fall sein, wenn die auftretenden Wärmeverluste zu groß sind oder wenn der Wasserstoffüberschuß der Brennstoffzelle 1 zu gering ist. Weiterhin kann es bei einem Lastwechsel zu höheren Leistungen hin aufgrund des zeitlichen Versatzes zwischen dem Wärmebedarf der Dampfreformierungsreaktion und der Überschußmenge an Wasserstoff, die im Brennraum 10 zur Verfügung steht, zu einer ungenügenden Versorgung mit Wärmeenergie kommen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist daher ein zweiter Betriebszustand  $Z_2$  vorgesehen, in dem eine zusätzliche Kraftstoffmenge  $K_+$  und eine entsprechende Luftmenge  $L_+$  in den Reaktionsraum 8 geleitet wird, so daß es dort idealerweise unter Wärmeabgabe zu einer vollständigen Verbrennung der zusätzlichen Kraftstoffmenge  $K_+$  kommt:



In diesem zweiten Betriebszustand  $Z_2$  laufen somit beide Reaktionen (1) und (3) parallel zueinander ab. Dadurch ist es möglich, den bei der vollständigen Verbrennung entstehenden Wasserdampf bei der Dampfreformierung zu verwenden. Dadurch kann zum einen die von außen zugeführte Wassermenge durch eine entsprechende Ansteuerung des Dosierventils 20 um diesen Betrag verringert werden, was zu einem verringerten Wasserbedarf des Systems führt. Zum anderen wird aber auch weniger Energie benötigt, da das Wasser aus der Reaktion (2) bereits dampfförmig vorliegt, so daß auch der Gesamtwirkungsgrad des Systems erhöht wird.

Die im zweiten Betriebszustand  $Z_2$  in den Reaktionsraum 8 zugeführte Luftmenge  $L_+$  wird so gewählt, daß sie gerade zur Oxidation der zusätzlich zugeführten Kraftstoffmenge  $K_+$  ausreicht. Die insgesamt zum Reaktionsraum 8 zugeführte Kraftstoffmenge setzt sich demnach im zweiten Betriebszustand  $Z_2$  zusammen aus dem zur Wasserstoffherzeugung nach Gleichung (1) benötigten Anteil und dem für die Oxidation nach Gleichung (3) benötigten Kraftstoffmenge  $K_+$ . Im ersten

Betriebszustand  $Z_1$  wird dagegen keine Luft und nur der nach Gleichung (1) benötigte Kraftstoffanteil in den Reaktionsraum 8 geführt. Die zusätzliche Kraftstoffmenge  $K_+$  und die Luftmenge  $L_+$  richtet sich nach dem Wärmebedarf im Reaktionsraum 8. Sie kann daher im Steuergerät 23 als Funktion der Reformertemperatur  $T_{\text{Ref}}$  ermittelt und mit Hilfe der Dosierventile 21, 19 entsprechend eingestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, fest vorgegebene Mengen an zusätzlichem Kraftstoff  $K_+$  und Luft  $L_+$  zuzuführen, wobei die Temperaturregelung dann ausschließlich durch den Wechsel zwischen den beiden Betriebszuständen  $Z_1, Z_2$  erfolgt.

Neben der Temperatur  $T_{\text{Ref}}$  kann aber auch die Wasserstoff-Stoffmenge im Anodenabgas und/oder die momentan geforderte Last als Führungsgröße für die Ermittlung der zusätzlichen Kraftstoffmenge  $K_+$  und der Luftmenge  $L_+$  verwendet werden. Die Wasserstoff-Stoffmenge im Anodenabgas kann mit einem geeigneten Sensor in der Leitung 16 ermittelt werden. Die geforderte Last wird beispielsweise über die Fahrpedalstellung erfaßt. Anstelle der momentanen Last kann jedoch auch der Lastverlauf in einer Zeitspanne  $\Delta t$  von einem vorherigen Zeitpunkt  $t - \Delta t$  bis zum momentanen Zeitpunkt  $t$  verwendet werden.

Durch eine gezielte Umschaltung zwischen diesen beiden Betriebszuständen  $Z_1, Z_2$  kann somit verhindert werden, daß unnötig viel Kraftstoff verbraucht wird. Außerdem weist dieses Brennstoffzellensystem eine verbesserte Dynamik auf, da die zusätzlich benötigte Wärmeenergie direkt im Reaktionsraum 8 des Reformers 2 erzeugt wird und dadurch sofort für die Dampfreformierung zur Verfügung steht.

Die Umschaltung zwischen den beiden Betriebszuständen  $Z_1, Z_2$  erfolgt beispielsweise mit Hilfe einer Temperaturüberwachung im Reaktionsraum 8 des Reformers 2. Sinkt die Temperatur  $T_{\text{Ref}}$  im Reaktionsraum 8, so wird der zweite Betriebszustand  $Z_2$  aktiviert. Ist das Temperaturniveau ausreichend, so wird auf den ersten Betriebszustand  $Z_1$  umgeschaltet. Hierbei können entsprechende Schwellenwerte  $T_{s1} \leq T_{s2}$  für die Umschaltvorgänge vorgesehen werden, wobei sich die beiden Schwellenwerte für die Aktivierung  $T_{s1}$  beziehungsweise Deaktivierung  $T_{s2}$  des zweiten Betriebszustandes  $Z_2$  unterscheiden können.

Wie bereits weiter oben beschrieben ist bei einem Lastwechsel zu höheren Leistungen hin aufgrund des verringerten Wasserstoffüberschusses im Anodenabgas damit zu rechnen, daß die Reformertemperatur  $T_{\text{Ref}}$  absinkt. Um einer Temperaturabnahme im Reaktionsraum 8 vorzubeugen kann daher beim Erkennen eines solchen Lastwechsels zu höheren Leistungen hin im Steuergerät 23 für eine vorgegebene Zeitdauer  $t_2$  auf den zweiten Betriebszustand  $Z_2$  umgeschaltet werden. Selbstverständlich können die beschriebenen Umschaltkriterien auch beliebig kombiniert werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems, bestehend aus

- einer Brennstoffzelle mit jeweils einem Anoden- und einem Kathodenraum, wobei dem Anodenraum ein wasserstoffreiches Gas und dem Kathodenraum ein sauerstoffhaltiges Gas zugeführt wird,
- einem Reformer zur Erzeugung des wasserstoffreichen Gases aus einem Kraftstoff mit Hilfe der endothermen Dampfreformierung,

wobei Kraftstoff und Wasser bei Umgebungstemperatur und in Abhängigkeit von der benötigten Menge an wasserstoffreichen Gas zu einem Reaktionsraum des Reformers zugeführt wird,

— einem Brennraum, in dem die Brennstoffzellenabgase unter Zufuhr von Sauerstoff oxidiert werden, wobei die dabei erzeugte Wärmeenergie dem Reaktionsraum des Reformers zugeführt wird,

wobei Kraftstoff in den Brennraum des Reformers zugeführt wird, der zur Erzeugung von zusätzlicher Wärmeenergie oxidiert wird, dadurch gekennzeichnet,

daß in einem ersten Betriebszustand ( $Z_1$ ) die Wärmeenergie für die Dampfreformierung ausschließlich durch eine Oxidation des Brennstoffzellenabgases im Brennraum (10) bereitgestellt wird und daß in einem zweiten Betriebszustand ( $Z_2$ ), in dem die Reaktionswärme aus dem Brennraum (10) nicht ausreicht, eine zusätzliche Kraftstoffmenge ( $K_+$ ) und Sauerstoffmenge ( $L_+$ ) zum Reaktionsraum (10) des Reformers (2) zugeführt wird, wobei die Umschaltung zwischen den Betriebszuständen ( $Z_1, Z_2$ ) in Abhängigkeit von Reformertemperatur, Lastverlauf und/oder Wasserstoffgehalt im Anodenabgas vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur ( $T_{Ref}$ ) im Reformer erfaßt und mit einer vorgegebenen Temperaturschwelle ( $T_{s1}$ ) verglichen wird und daß auf den zweiten Betriebszustand ( $Z_2$ ) umgeschaltet wird, wenn die vorgegebene Temperaturschwelle ( $T_{s1}$ ) unterschritten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf den ersten Betriebszustand ( $Z_1$ ) zurückgeschaltet wird, wenn ein zweiter Temperaturschwellenwert ( $T_{s2} \leq T_{s1}$ ) überschritten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Kraftstoffmenge ( $K_+$ ) und die Sauerstoffmenge ( $L_+$ ) als Funktion der Reformertemperatur ( $T_{Ref}$ ) ermittelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Kraftstoffmenge ( $K_+$ ) und die Sauerstoffmenge ( $L_+$ ) als Funktion der Wasserstoff-Stoffmenge im Anodenabgas und/oder der momentan geforderten Last ermittelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Kraftstoffmenge ( $K_+$ ) und die Sauerstoffmenge ( $L_+$ ) als Funktion des Lastverlaufs in einer Zeitspanne ( $\Delta t$ ) von einem vorherigen Zeitpunkt ( $t - \Delta t$ ) bis zum momentanen Zeitpunkt ( $t$ ) ermittelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Lastwechsel zu höheren Leistungen hin für eine vorgegebene Zeitdauer ( $t_2$ ) der zweite Betriebszustand ( $Z_2$ ) aktiviert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugeführte Wassermenge im zweiten Betriebszustand ( $Z_2$ ) reduziert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

